

## PROTECTIVE COATING COMPOSITION

**Publication number:** JP2005522312T

**Publication date:** 2005-07-28

**Inventor:**

**Applicant:**

**Classification:**

**- international:** B05D3/04; B05D7/24; C08F2/52; C08G83/00; B05D3/04; B05D7/24; C08F2/46; C08G83/00; (IPC1-7): B05D3/04; C08F2/52; C08G83/00

**- european:** B05D7/24E

**Application number:** JP20030581912T 20030408

**Priority number(s):** WO2003EP04347 20030408; GB20020008203 20020410

Abstract not available for JP2005522312T

Abstract of corresponding document: **WO03084682**

A method for forming a polymeric coating on a substrate surface, which method comprises the steps of activating at least one anhydride monomer comprising one or more acid and/or acid anhydride groups and at least one polymerisable group and/or a monomer comprising one or more basic groups and at least one polymerisable group by subjecting said monomers to a soft ion pressure pulsed plasma or atmospheric pressure glow discharge treatments; and depositing the activated monomers resulting thereby forming a polymeric coating on said substrate surface whilst maintaining the acidic and/or basic functionality of the monomers are alkenyl groups. Polymeric salt coatings resulting from the above method have excellent barrier properties and coatings in enhance the hydrophilic, biocompatible, anti-fouling and controlled surface pH applications of substrates such as filtration and

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-522312

(P2005-522312A)

(43) 公表日 平成17年7月28日 (2005.7.28)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>

F I

テーマコード (参考)

B 05 D 7/24

B 05 D 7/24

3 0 2 Z

4 D 0 7 5

B 05 D 3/04

B 05 D 3/04

C

4 J 0 1 1

C 08 F 2/52

C 08 F 2/52

4 J 0 3 1

C 08 G 83/00

C 08 G 83/00

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2003-581912 (P2003-581912)

(86) (22) 出願日 平成15年4月8日 (2003.4.8)

(85) 翻訳文提出日 平成16年12月13日 (2004.12.13)

(86) 国際出願番号 PCT/EP2003/004347

(87) 国際公開番号 W02003/084682

(87) 国際公開日 平成15年10月16日 (2003.10.16)

(31) 優先権主張番号 0208203.0

(32) 優先日 平成14年4月10日 (2002.4.10)

(33) 優先権主張国 英国 (GB)

(71) 出願人 502286568

ダウ・コーニング・アイルランド・リミテッド

Dow Corning Ireland Limited

アイルランド国、カウンティ・コーク、ミドルトン、オウエンアキュラ・ビジネス・パーク、ユニット 12

Unit 12, Owenacurra Business Park, Midleton, Co. Cork, Ireland

(74) 代理人 100057874

弁理士 曾我 道照

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 保護被覆用組成物

## (57) 【要約】

基板表面上に重合体被膜を形成する方法において、

i. 1つ以上の酸および／または酸無水物基と少なくとも1つの重合性基とを含む少なくとも1種類の重合性有機酸または酸無水物モノマー、および／または1つ以上の塩基性基と少なくとも1つの重合性基とを含む少なくとも1種類の重合性有機塩基性モノマーを、低圧パルスプラズマまたは大気圧グロー放電処理などの軟イオン化プラズマプロセスに供することにより、上記モノマーを活性化する工程、ならびに

ii. 工程 (i) で得られる活性化モノマーを基板表面上に堆積させ、それにより、該モノマーの酸性官能性および／または塩基性官能性を保持したまま、上記基板表面上に重合体被膜を形成する工程

を含む前記方法。好ましい重合性基はアルケニル基である。上記方法では作製された重合体塩被膜は良好なバリア特性を有し、本発明による被膜は、基板の親水性、生体適合性、防汚性用途ならびに濾過および分離媒体などの表面 pH 制御用途を拡大する。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

基板表面上に重合体被膜を形成する方法であって、

i. 1つ以上の酸および／または酸無水物基と少なくとも1つの重合性基とを含む少なくとも1種類の重合性有機酸または酸無水物モノマー、および／または1つ以上の塩基性基と少なくとも1つの重合性基とを含む少なくとも1種類の重合性有機塩基性モノマーを軟イオン化プラズマプロセスに供することにより、前記モノマーを活性化する工程、ならびに

ii. 工程(i)で得られる活性化モノマーを基板表面上に堆積させ、それにより、該モノマーの酸性官能性および／または塩基性官能性を保持したまま、前記基板表面上に重合体被膜を形成する工程を含む前記方法。 10

## 【請求項 2】

前記軟イオン化プラズマプロセスが低圧パルスプラズマである請求項1に記載の方法。

## 【請求項 3】

パルスオン時間が10～1000マイクロ秒であり、パルスオフ時間が1000～10000マイクロ秒である請求項2に記載の方法。

## 【請求項 4】

前記軟イオン化プラズマプロセスが大気圧グロー放電である請求項1に記載の方法。

## 【請求項 5】

前記重合性有機酸性モノマーが重合性カルボン酸である請求項1～4のいずれか一項に記載の方法。 20

## 【請求項 6】

前記重合性カルボン酸が、アクリル酸、アルキルアクリル酸、フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、ケイ皮酸、イタコン酸、ソルビン酸およびメサコン酸の1種以上である請求項5に記載の方法。

## 【請求項 7】

前記塩基が重合性第一級または第二級アミンである請求項1～6のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 8】

前記塩基が、2-アミノエチレン、3-アミノプロピレン、4-アミノブチレン、5-アミノペンチレンの1種以上から選択される請求項7に記載の方法。 30

## 【請求項 9】

さらに、スペーサー分子を活性化させ、前記基板上に堆積させる請求項1～8のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 10】

前記スペーサー分子がアルケンまたはジエンである請求項9に記載の方法。

## 【請求項 11】

被膜の堆積前に、前記基板表面をプラズマ処理により洗浄および／または活性化する請求項1～10のいずれか一項に記載の方法。 40

## 【請求項 12】

前記重合性有機塩基性モノマーおよび／または前記重合性有機酸性モノマーを蒸気の形態でパルスプラズマ内に導入する請求項2または3に記載の方法。

## 【請求項 13】

前記重合性有機塩基性モノマーおよび／または前記重合性有機酸性モノマーを霧化液体の形態で大気圧グロー放電内に導入する請求項4に記載の方法。

## 【請求項 14】

前記霧化液体は超音波ノズルにより霧化されたものである請求項13に記載の方法。

## 【請求項 15】

請求項1～14のいずれか一項に記載の方法によって得られる堆積被膜を有する基板。 50

## 【請求項 16】

親水性、生体適合性、防汚性バリア被膜としての用途、または濾過および分離媒体などの表面 pH 制御用途のための請求項 15 に記載の基板の使用。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本出願は、プラズマ技術を用いて基板を重合体バリア被膜で被覆するための堆積プロセスについて記載するものであり、詳しくは、その酸性官能性および／または塩基性官能性を保持したまま、重合して重合体被膜を形成する重合性有機塩基性モノマーおよび／または重合性有機酸性モノマーを用いるバリア被膜の堆積に関する。

10

## 【背景技術】

## 【0002】

重合体塩の層を誘電体膜および生分解性被膜として使用することは、それぞれ欧州特許第 0547555 号および欧州特許第 0396303 号に提案されている。欧州特許第 0547555 号では、基板を被覆するために、エチレン性不飽和アミンと、懸垂カルボン酸基を有する芳香族ポリイミドとの有機溶媒中での反応生成物ポリイミドアンモニウム塩を、架橋剤と組み合わせて使用する。欧州特許第 0396303 号では、生分解性を向上させるためにマレイン酸共重合体塩を使用する。

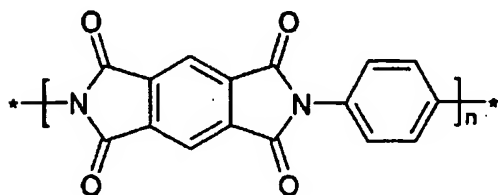
## 【0003】

欧州特許第 0376333 号には、プラズマ活性化ガス状前駆物質と熱を利用して、基板上にポリイミド被覆薄膜を作製する方法が記載されている。ポリイミド形成モノマーを加熱してモノマー蒸気を作製し、これを、真空高周波数プラズマに導入し、次いで真空中で電界により加速し、標的基板上に凝縮させる。基板上にポリイミド被覆薄膜が作製されるためには、基板は、被覆段階の際に約 200℃ の範囲の温度まで加熱されていなければならないか、または基板がイオン化されたポリイミド形成モノマーで充分被覆されたときとなされたら、約 200℃ まで加熱するかのいずれかである。この場合、重合は、下記式 (1) に示す型のポリイミド構造を生じるイミド結合の不可逆的形成をもたらし酸無水物とジアミンとの反応の影響を受ける。前駆物質の遊離酸および遊離アミンの官能性は、ポリイミドの形成に伴って不可逆的に失われる。

30

## 【0004】

## 【化 1】



(1)

## 【0005】

欧州特許第 0376333 号には、ポリイミド形成モノマーの酸性官能性および塩基性官能性を維持したまま重合体が作製され得るという示唆は全くない。

40

## 【0006】

例えば、イタコン酸などのエチレン性不飽和酸およびポリエチレンイミンなどのポリアミンを含む組成物を、反応性シランなどの架橋剤とともに使用することが記載された国際公開第 98/31719 号に記載されているように、ガス、香料および芳香物質のバリア被膜を、酸前駆物質および塩基前駆物質を用いて基板に施すことができることは既知である。得られた組成物を液体被膜の形態で基板上に塗布し、次いで、電子ビーム照射、γ線照射または紫外線照射により開始されるフリーラジカル反応プロセスにより硬化した。

## 【0007】

50

基板は、種々の理由、例えば基板を腐食から保護するため、酸化に対するバリアを提供するため、他の物質との密着性を向上するため、表面活性を増大するために、および基板の生体臨床医学的適合性の理由のために被覆され得る。基板の表面を改良または被覆するために一般に使用される方法は、反応容器内に基板を配置し、プラズマ放電に供することである。かかる処理の多くの例が当該技術分野で知られており、例えば、米国特許第5,876,753号には、低電力可変デューティサイクルパルスプラズマ放電 (low power variable duty cycle pulsed plasma deposition) により炭素系化合物を表面に固定させることを含む、固体表面への標的物質の結合方法が開示されている。また、欧州特許第0896035号には、少なくとも1種類の有機系化合物またはモノマーを含むガスのプラズマ重合により基板に被膜が施された、基板および被膜を有する装置が開示されている。 10

【0008】

国際公開第97/38801号には、パルスプラズマおよび連続波プラズマを用い、反応性官能基を有する被膜を堆積させるために使用されるプラズマ堆積工程を含む、表面の分子制御 (molecular tailoring) 法が記載されており、この官能基は、その化学活性を固体基板の表面上で実質的に保持している。ウー (Wu) らは、自身の関連刊行物 (Mat. Res. soc. Symp. Proc, 第544巻, 第77~87頁) において、かかる用途に関してパルスプラズマと連続波プラズマとの間の比較を考察している。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

20

本発明によると、

i. 1つ以上の酸および/または酸無水物基と少なくとも1つの重合性基とを含む少なくとも1種類の重合性有機酸または酸無水物モノマー、および/または1つ以上の塩基性基と少なくとも1つの重合性基とを含む少なくとも1種類の重合性有機塩基性モノマーを軟イオン化プラズマプロセス (soft ionisation plasma process) に供することにより、上記モノマーを活性化する工程、ならびに

ii. 工程(i)で得られる活性化モノマーを基板表面上に堆積させ、それにより、該モノマーの酸性官能性および/または塩基性官能性を保持したまま、上記基板表面上に重合体被膜を形成する工程

を含む、基板表面上に重合体被膜を形成する方法が提供される。 30

【0010】

本発明の方法において使用されるモノマーの重合性基は、軟イオン化プラズマ条件下で反応し、重合体を形成しなければならない。重合が起こるためには、各分子に十分な数の基が存在していなければならない。したがって、このことから、アクリル酸などのモノマーの場合は1つのビニル基で充分であるが、ある場合では、重合が起こるためには、1つのモノマーあたり少なくとも2つの重合性基が必要となる。

【0011】

好ましくは、重合性基有機酸またはその酸無水物の両方または各々および各重合性有機塩基の重合性基は、互いに反応可能であり、その酸性基および塩基性基が重合体の側鎖としてそのままの状態で維持された重合体が形成されるように適合される。重合性有機酸性モノマーは、好ましくは、類似した重合性有機酸性モノマーおよび重合性有機塩基性モノマーとも反応することもでき、同様に、重合性有機塩基性モノマーは、好ましくは、類似した重合性有機塩基性モノマーおよび重合性有機酸性モノマーとも反応することもできる。このことから、好ましくは、重合性有機塩基性モノマーおよび重合性有機酸性モノマーは、重合性有機酸性モノマーのみ、または重合性有機塩基性モノマーのみを被膜に使用するのではない限り、酸性基だけを含む重合体および塩基性基だけを含む重合体を生じにくくなるように互いにランダムに重合される。 40

【0012】

酸性基側鎖または塩基性基側鎖の実質的にランダムな混合物を有する被覆基板を得るために、重合性基はすべて同じであってもよい、すなわち、それらがすべてアルケニル基で 50

あってもよい。厳密にA B A B A B型重合体が必要とされる場合は、酸性および重合性有機塩基性モノマーの反応基が反応経路によってのみ反応するように適切な重合性基が選択される。好ましくは、例えば、各重合性基は、直鎖もしくは分枝鎖のアルケニル基もしくはアルキニル基などの不飽和炭化水素基、あるいはまた、アルコキシ基、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基などの加水分解性基または-OH基などであってもよい。重合性基は、好ましくは不飽和炭化水素基であり、最も好ましくは、ビニル、プロペニル、ブテニルおよびヘキセニルなどの炭素数が2～10のアルケニル基である。

#### 【0013】

重合性有機酸性モノマーは、好ましくは、1つ以上のカルボン酸基またはその酸無水物 10  
を含み、あるいはスルホン酸基またはリン酸基を含んでもよい。重合性有機酸性モノマーは、多塩基酸であってもよく、不飽和カルボン酸のオリゴマー、重合体もしくは共重合体またはその酸無水物であってもよい。重合性有機酸性モノマーはまた、不飽和カルボン酸の短鎖共重合体を含んでもよく、例えば、エチレン、プロピレン、スチレン、ブタジエン、アクリルアミドおよびアクリロニトリルなどの適当な不飽和モノマーとともに使用してもよい。

#### 【0014】

このことから、例えば、本発明の方法において使用される重合性有機酸性モノマーは以下の、アクリル酸、アルキルアクリル酸、フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、ケイ皮酸、イタコン酸のモノメチルエステル、ビニルホスホン酸、ソルビン酸、メサコン酸、ならびにビニルスルホン酸、イタコン酸、クエン酸、コハク酸、エチレンジアミン四酢酸 (EDTA) およびアスコルビン酸の1種以上から選択され得る。 20

#### 【0015】

重合性有機酸性モノマーは、任意選択的に、1つ以上のケイ素原子をモノマー内に含有していてもよい。

#### 【0016】

重合性有機塩基性モノマーは、前述の酸性基と相互作用して不可逆的に塩を形成する塩基性基を有する任意の適当な有機塩基を含んでもよい。不飽和の重合性有機塩基は、任意選択的に、1つ以上のケイ素原子を塩基内に含有していてもよく、多酸塩基であってもよく、重合性有機塩基性モノマーのオリゴマー、重合体または共重合体であってもよい。好ましくは、重合性有機塩基性モノマーは、重合性第一級または第二級アミンである。重合性基は、好ましくは不飽和炭化水素基であり、最も好ましくは、ビニル、プロペニル、ブテニルおよびヘキセニルなどの炭素数が2～10のアルケニル基である。最も好ましくは、重合性有機塩基性モノマーは、例えば2-アミノエチレン、3-アミノプロピレン、4-アミノブチレンおよび5-アミノペンチレンなどの不飽和の第一級または第二級アミンである。 30

#### 【0017】

本発明の方法により生じる塩は、酸性官能基と塩基性官能基との相互作用の生成物であることを理解されたい。本発明の方法により作製される被膜では、酸性官能基および塩基性官能基は、典型的には重合体側鎖として存在する。本明細書に記載する塩形成は、下記式 (2) に示す、酸と塩基の既知の可逆反応であり、酸から塩基へのプロトン交換がもたらされる。 40

#### 【0018】

##### 【化2】



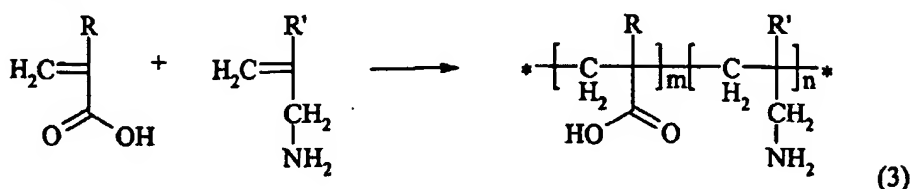
#### 【0019】

したがって、例えば、不飽和有機酸  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R})\text{COOH}$  と不飽和有機塩基  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}')\text{CH}_2\text{NH}_2$  は軟イオン化条件下で互いに反応し、酸性側鎖と塩基性側鎖を有する下 50

記式(3)に示す型の共重合体を形成し得る。このような重合体は、典型的にはランダム共重合体であるが、ブロック様共重合体も形成され得る。

【0020】

【化3】



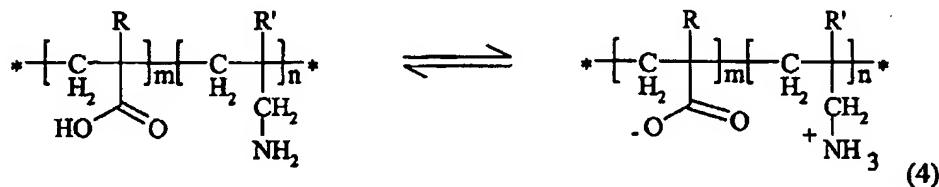
10

【0021】

酸性基の官能性および塩基性基の官能性は、重合後も保持され、そのため、得られる上記式(3)の共重合体は、典型的には、下記の平衡式(4)のように存在する。

【0022】

【化4】



20

【0023】

本発明を補助するために以下に提供する実施例から、空气中において、使用した被覆基板は、大部分が上記式(4)の右側の解離構造を有し、本明細書ではカルボン酸アンモニウム塩重合体の膜と記載する本発明による被膜を有したことがわかる。

【0024】

実際、この平衡は、被覆基板が保たれるpH環境によって変化することは理解できよう。本発明の最も重要な利点の1つは、得られる被膜には所定の酸性および塩基性が与えられ得ており、層内に導入される酸および塩基の割合は、ユーザーの目的用途の要件に基づいて決定できるようになっていることである。このことから、基板は、ユーザーの要求/決定に応じて、単純な計算および/または滴定によって決定され得る必要割合で酸および塩基を適用することにより所定のpHの表面が容易に基板表面に施され得るように、重合性有機塩基性モノマーだけで得られる重合体または重合性有機酸性モノマーだけで得られる重合体またはこれら2つの極端な場合間の任意のバリエーションで被覆されてもよい。

30

【0025】

任意選択で、本発明の方法では、さらなる構成成分を、重合性有機塩基性モノマーおよび/または重合性有機酸性モノマーと一緒に同時に反応させてもよい。このさらなる構成成分は、鎖伸張剤またはスペーサー（以下、「スペーサー」という）として機能することが意図され、得られる重合体の一部を構成するように重合性有機塩基性モノマーおよび重合性有機酸性モノマーのいずれか、または両方の重合性基と反応するように適合される。この任意選択のスペーサーは、本発明の方法の際に、モノマーの一方または両方の少なくとも2つの重合性基と反応することができるか、またはモノマーにより形成される重合鎖と反応することができるものであれば、任意の適切な化合物であり得る。しかしながら、スペーサーが、酸のみの重合性基または塩基のみの重合性基のいずれかと反応するように適合させている場合は、それぞれ、重合性有機塩基性モノマーの最低2つの重合性基または重合性有機酸性モノマーの最低2つの重合性基と反応可能でなければならない。

40

【0026】

好ましくは、スペーサーは、重合性有機塩基性モノマーおよび重合性有機酸性モノマー

50

の両方の重合性基と反応するように適合させる。好ましくは、スペーサーは、有機化合物または反応性オルガノシランである。好ましくは、塩基性および重合性有機酸性モノマーの重合性基が不飽和基である場合、スペーサーは、1つ以上のアルケニル基を含み、したがって、エテン、プロペン、ブテンなどの1つ以上の重合性アルケンを含み得、あるいはまた、1, 3-ブタジエン、1, 4-ペンタジエン、1, 5-ヘキサジエン、1, 6-ヘプタジエンおよび1, 7-オクタジエンなどの1つ以上のジエンを含み得る。

#### 【0027】

被覆される基板は、どのような材質で構成されていてもよく、例えば、金属、セラミック、プラスチック、シロキサン、織布または不織布、天然繊維、合成繊維、セルロース材料および粉体で構成され得るが、本発明の場合では最も好ましくは、好ましい基板は、プラスチック材料、例えば、ポリオレフィン、例えばポリエチレンおよびポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリ塩化ビニル、ポリエステル（例えば、ポリアルキレンテレフタレート、特にポリエチレンテレフタレート）、ポリメタクリレート（例えば、ポリメタクリル酸メチルおよびメタクリル酸ヒドロキシエチルのポリマー）、ポリエポキシド、ポリスルホン、ポリフェニレン、ポリエーテルケトン、ポリイミド、ポリアミド、ポリスチレンなどの熱可塑性樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂およびメラミンホルムアルデヒド樹脂ならびにそのブレンドおよびコポリマーである。好ましい有機高分子材料は、ポリオレフィン、特にポリエチレンおよびポリプロピレンである。

#### 【0028】

また、基板は、本出願人の同時係属出願である国際公開第01/40359号に記載のような、有機高分子材料と、この有機高分子材料と実質的に非混和性であるオルガノシリコン含有添加剤とのブレンドで構成されたタイプであってもよい。有機高分子材料は、先に列挙したもののいずれであってもよく、オルガノシリコン含有添加剤は、好ましくは直鎖または環式のオルガノポリシロキサンである。かかる基板の場合、オルガノシリコン含有添加剤は混合物の表面に移動し、そのため、反応利用可能となり、また必要と判断される場合はプラズマ処理またはコロナ処理に利用可能となる。「実質的に非混和性」という用語は、オルガノシリコン含有添加剤および有機材料が平衡状態において非混和性となるように充分異なる相互作用パラメーターを有することを意味するものと理解されたい。これは、典型的には、オルガノシリコン含有添加剤および有機材料の溶解パラメーターの差が $0.5 \text{ MPa}^{1/2}$ より大きい場合であるが、排他的ではない。本発明はプラスチックおよびフィルムの被覆に特に実用性を有する。

#### 【0029】

使用されるプラズマ活性化の形態は、「軟」イオン化プラズマプロセスをもたらすのであれば、任意の適切なタイプであり得る。軟イオン化プロセスは、イオン化プロセスの際に前駆物質分子が断片化されず、その結果、得られる重合体被膜は前駆物質またはバルク重合体の物性を有するようなプロセスであることを理解されたい。好ましい方法は、低圧パルスプラズマ処理または大気圧グロー放電などの低温、コールドプラズマである。低温は、200℃未満、好ましくは100℃未満である。

#### 【0030】

低圧パルスプラズマの場合、酸および塩基は、好ましくは蒸気の形態でプラズマ内に導入され、重合はプラズマにより開始される。低圧パルスプラズマは、基板加熱および/またはプラズマ放電のパルス送出により行ない得る。本発明では、通常、加熱は必要とされないが、基板を、その融点までかそれ未満の温度まで加熱してもよい。基板加熱およびプラズマ処理は、サイクルであってもよく（すなわち基板を加熱なしでプラズマ処理した後、プラズマ処理なしで加熱するなど）、または同時であってもよい（すなわち基板加熱およびプラズマ処理を一緒に行なう）。プラズマは、高周波、マイクロ波、または直流（DC）などの任意の適当な手段で発生させ得る。13.56 MHzの高周波発生プラズマが好ましい。特に好ましいプラズマ処理は、室温での、または必要な場合は基板を一定加熱するプラズマ放電のパルス送出（pulsing the plasma discharge）を伴う。プラズマ放電は、非常に低い平均電力、例えば10 W未満、好ましくは1 W未満が印加されるような特



定の「オン」時間および「オフ」時間を有するパルスを送出する。オン時間は典型的には10～10000マイクロ秒、好ましくは10～1000マイクロ秒であり、オフ時間は典型的には1000～10000マイクロ秒、好ましくは1000～5000マイクロ秒である。ガス状前駆物質を、さらなるガスを伴わずに真空内に導入してもよいが、ヘリウムまたはアルゴンなどのさらなるプラズマガスを使用してもよい。

#### 【0031】

本発明による方法では、大気圧プラズマグロー放電を起こすための従来手段のいずれを使用してもよく、例えば、大気圧プラズマジェット、大気圧マイクロ波グロー放電および大気圧グロー放電を使用し得る。典型的には、かかる手段では、ヘリウム希釈剤および高周波数（例えば、 $>1\text{ kHz}$ ）電源を用い、ペニングイオン化機構により大気圧で均一なグロー放電を起こす（例えば、カナザワ(Kanazawa)ら, J.Phys. D: Appl. Phys. 1988, 21, 838, オカザキ(Okazaki)ら, Proc. Jpn. Symp. Plasma Chem. 1989, 2, 95, カナザワ(Kanazawa)ら, Nuclear Instruments and Methods in Physical Research 1989, B37/38, 842 およびヨコヤマ(Yokoyama)ら, J.Phys. D: Appl. Phys. 1990, 23, 374参照)。好ましい装置の例は、本出願の優先日後に公開された、本出願人の同時係属出願である国際公開第02/35576号、および英国特許第0208261. 8号に記載されており、プラズマは、電極ユニット対を用いて生成させる。各電極ユニットは、電極、近接する誘電体プレート、および冷却用誘導液を電極の外面に指向して電極の平坦面を被うための冷却液分配システムを含む。各電極ユニットは、誘電体プレートで形成された側面を有する水密箱から構成されていてもよく、誘電体プレートは、水密箱の内部に接合されている平板状電極とともに、液体供給口および液体排出口を有する。液分配システムは、冷却器および再循環ポンプおよび/または噴霧ノズルを有するスパージパイプから構成され得る。また、大気圧プラズマ装置は、平行に間隔を開けて垂直に配置された平板状電極の第1ペアおよび第2ペアを含み、該第1ペアの隣接する電極間に少なくとも1つの誘電体プレートがあり、該第2ペアの隣接する電極間に少なくとも1つの誘電体プレートがあり、誘電体プレートと他方の誘電体プレート間または第1および第2プラズマ領域を形成する電極の第1および第2ペアの各々の電極間にスペースがあるような構成であってもよく、この装置は、さらに、第1および第2プラズマ領域内に基板を連続的に搬送するための手段を含み、上記基板が各プラズマ領域で異なるプラズマ処理に供されるように適合させている。

#### 【0032】

垂直という用語は、実質的な垂直を含むことを意図し、水平方向に対して90度に配置された電極だけに限定すべきでないことを理解されたい。

#### 【0033】

典型的な大気圧グロー放電プラズマ発生装置では、プラズマを、3～50 mm、例えば5～25 mmのギャップ内で発生させる。したがって、本発明による方法は、大気圧グロー放電装置を使用する場合のフィルム、繊維および粉体の被覆に特に実用性を有する。大気圧での定常状態グロー放電によるプラズマ生成は、好ましくは、使用するプロセスガスに応じて5 cmまで離して配置させ得る近接した電極間で得られる。高周波電極は、1～100 kV、好ましくは4～30 kVの2乗平均(rms)電位が負荷され、1～100 kHz、好ましくは15～40 kHzであった。プラズマを生成するために使用される電圧は、典型的には2.5～30 kV、最も好ましくは2.5～10 kVであるが、実際の値は、化学反応/ガスの選択および電極間のプラズマ領域サイズに依存する。各電極は、任意の適当な幾何学形状および構造で構成され得る。金属電極を使用してもよい。金属電極は、平板の形態であってもよく、あるいは接着剤によりまたはいくらかの熱負荷および電極の金属と誘電体物質との溶融により誘電体物質に接合したメッシュの形態であってもよい。同様に、電極を誘電体物質内にカプセル封入してもよい。

#### 【0034】

大気圧グロー放電装置は、任意の適当な温度で作動させ得るが、好ましくは室温(20℃)～70℃の間の温度で作動させ、典型的には30～50℃の範囲の温度で使用する。

## 【0035】

大気圧グロー放電システムを使用する場合、重合性有機塩基性モノマーおよび／または重合性有機酸性モノマーは、大気圧グロー放電プラズマ内に、従来手段により蒸気として導入してもよく、または霧化液体エアロゾルとして導入してもよい。重合性有機酸原料および重合性有機塩基原料は、好ましくは、本出願の優先日後に公開された、本出願人の同時係属中の国際公開第02/28548号に記載のようにして、すなわち、任意の従来手段、例えば超音波ノズルを用いて霧化した後、該当プラズマ領域に供給する。霧化器は、好ましくは10～100 $\mu$ m、より好ましくは10～50 $\mu$ mの液滴サイズを有する重合性モノマーを生成する。本発明における使用に好適な霧化器は、Sono-Tek Corporation, Milton, New York, USAの超音波ノズルである。本発明の装置は複数の霧化器を含んでもよく、これは特定の使用、例えば、モノマーが非混和性であるか、または異なる相（例えば、第1は固相で、第2は気相または液相）である2種類の異なる被膜形成材料で共重合体被膜を基板上に形成するために装置を使用する場合であり得る。

## 【0036】

従来技術と比較した場合の、本発明のプラズマ処理工程に大気圧グロー放電装置を使用する利点は、本発明の方法が大気圧条件下で行なわれることにより、基板被膜を形成するのに、液体および固体の両方の霧化重合性有機塩基性モノマーおよび／または重合性有機酸性モノマーを使用し得ることである。さらに、重合性有機塩基性モノマーおよび／または重合性有機酸性モノマーは、プラズマ放電または結果的に生じる流れにキャリアガスの非存在下で導入することができる、すなわち、例えば直接注入により直接導入することができ、それにより重合性有機塩基性モノマーおよび／または重合性有機酸性モノマーをプラズマ内に直接導入することができる。

## 【0037】

また、基板を上記のイオン化プラズマ方法により活性化または予備活性化させてもよく、例えば、工程(ii)を工程(i)と同時にまたはその直後のいずれかで行ない、基板をプラズマ活性化領域内に入れた状態で堆積が起こり得る。

## 【0038】

本発明による方法の好ましいプラズマ処理のいずれかにおける使用のためのプロセスガスは、任意の適当なガスであり得るが、好ましくは、例えばヘリウム、ヘリウムとアルゴンの混合物ならびに、さらにケトンおよび／または関連化合物含むアルゴンを主成分とする混合物などの不活性ガスまたは不活性ガスを主成分とする混合物である。これらのプロセスガスは、単独で使用してもよく、例えば窒素、アンモニア、O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、NO<sub>2</sub>、空気または水素などの潜在的に反応性のガスと組み合わせて使用してもよい。最も好ましくは、プロセスガスは、ヘリウム単独か、または酸化性ガスまたは還元性ガスとの組み合わせである。ガスの選択は、実施されるプラズマプロセスに依存する。酸化性ガスまたは還元性プロセスガスが必要とされる場合、好ましくは、90～99%の希ガスおよび1～10%の酸化性ガスまたは還元性ガスで構成される混合物で使用する。

## 【0039】

プラズマ処理の継続時間は、具体的な基板および目的の用途に依存する。

## 【0040】

好ましくは、本発明の方法で大気圧グロー放電プラズマ装置を使用する場合、基板の搬送手段はリール間移動プロセス(reel to reel based process)である。好ましくは、かかる場合において、基板は、リール間移動プロセスによって大気圧プラズマグロー放電内に搬送されることにより、連続的に被覆されるのがよい。リール間移動プロセスでは、基板は、第1リールから第1プラズマ領域内に移動し、該領域の末端に設けられた誘導手段またはローラーなどが、第1プラズマ領域を通過した基板を、第2プラズマ領域内および第2リールへと一定速度で指向するように適合させてあり、すべての基板がそれぞれのプラズマ領域内で所定の滞留時間を有することを確実にする。各プラズマ領域における滞留時間は、基板の速度を変更するのではなく被覆前に予め決定しておくのがよく、各プラズマ領域の長さは、基板が、両方の領域を同じ速度で通過し得るが、それぞれのプラズマ領

域中での基板のパス長 (path length) により、それぞれで異なる時間存在するように変更し得る。

#### 【0041】

任意選択で、必要な場合は、被覆前に、ヘリウムまたはエアプラズマを用いて基板を洗浄および／または活性化してもよい。好ましくは、この洗浄および／または活性化工程は、基板をプラズマ処理に供することにより行なう。

#### 【0042】

本発明の堆積方法で被覆された基板は、種々の実用性を有し得る。特に、上記方法により作製された重合体塩被膜は良好なバリア特性を有することがわかり、本発明による被膜は、基板の親水性、生体適合性、防汚性用途および表面 pH 制御用途を拡大する。表面 pH 制御用途としては、濾過 (気体および液体の両方) および分離媒体が挙げられる。

#### 【0043】

本発明は、図面と関連づけて以下の実施例を参照することにより、より明確に理解されよう。

#### 【実施例】

#### 【0044】

<低圧パルスプラズマによる重合体塩被膜>

アクリル酸 (Aldrich社、純度 99%) モノマーおよびアリルアミン (Aldrich社、純度 99%) モノマーを、ストッパー付ガラス管内に充填し、反復凍結-ポンプ-解凍サイクル (multiple freeze-pump-thaw cycle) によりさらに精製した。個々のモノマー、また混合物のパルスプラズマ堆積を、液体窒素コールドトラップ (ベース圧力  $8 \times 10^{-5}$  ミリバールおよびリーク速度  $1.61 \times 10^{-8}$  mol/秒) により機械式回転ポンプで連続的にポンプ輸送される柱状ガラス反応器 ( $418 \text{ cm}^3$  容量) 内で行なった。反応器の周囲に巻きつけた銅コイルを、 $13.56 \text{ MHz}$  の高周波 (RF) 電源に LC マッチングネットワークにより接続した。各実験前に、 $50 \text{ W}$  エアプラズマを  $0.3$  ミリバールで用いてチャンバを洗浄した。次いで、それぞれのモノマー供給物を、精密ニードルバルブ (fine control needle valve) により所定の圧力で導入した。この後、電気放電の発火および膜堆積が続いた。高周波 (RF) 供給を誘発するために信号発生器を使用し、対応するパルス波形をオシロスコープでモニターした。システムに送られる平均電力  $\langle P \rangle$  を、下記の等式：

$$\langle P \rangle = P_p \cdot \{ t_{on} / (t_{on} + t_{off}) \}$$

式中、 $P_p$  は RF 発生器の出力電力であり、 $t_{on}$  および  $t_{off}$  は、それぞれパルスのオン時間およびオフ時間であり、 $t_{on} / (t_{on} + t_{off})$  は、衝撃係数 (duty cycle) である (C. R. Savage, R. B Timmons, Chem. Mater. 1991, 3, 575 参照)、を用いて計算した。典型的な条件は、 $P_p = 10 \text{ W}$ 、 $t_{on} = 100$  マイクロ秒および  $t_{off} = 4000$  マイクロ秒での  $10$  分間の堆積とした。比較の目的のため、連続波プラズマ重合体膜を  $10 \text{ W}$  で堆積させた。プラズマ共重合を表すのに使用した表記は、2 種類のモノマーがプラズマチャンバ内およびそれぞれの圧力環境に導入されるシーケンスに従う。例えば、 $AA_{0.2}AL_{0.1}$  は、 $0.2$  ミリバールのアクリル酸蒸気のチャンバへの導入、次いでアリルアミンの開放により、 $0.3$  ミリバール ( $0.2$  ミリバール +  $0.1$  ミリバール) の合計圧力をもたらすことに相当し、ここで  $1$  バールは  $10^5 \text{ Nm}^{-2}$  である。

(シクロヘキサン/プロパン-2-オールの  $1:1$  溶媒混合物中で超音波洗浄した) ガラススライド上に、XPS 解析のために重合体膜を堆積させ、赤外スペクトル解析のために臭化カリウム粉末を堆積させ、ガス透過測定のために二軸配向ポリプロピレン膜 (UCB) を堆積させた。

#### 【0045】

<XPS 解析>

XPS 解析には、 $Mg \text{ K}\alpha$  X線源 ( $1253.6 \text{ eV}$ ) および同心半球型アナライザーを備えた Kratos ES300 電子スペクトロメーターを使用した。光電子放射電子を基板水準から  $30^\circ$  の取り出し角で回収し、電子検出は、固定遅延比 (FRR、2

2 : 1) モードとした。XPSスペクトルを、連動PCコンピュータで累積し、Marquardt 最小化アルゴリズムを用いてフィットさせると、ガウスピークはすべて、同じ半値全幅 (FWHM) を有した。対照化学標準物質を用いた器機の感度係数は、C (1s) : O (1s) : Si (2p) : N (1s) = 1.00 : 0.57 : 0.72 : 0.74 であった。

#### 【0046】

アクリル酸モノマーおよびアリルアミンモノマーのそれぞれおよび混合物の連続波プラズマ重合およびパルスプラズマ重合を比較した。塩形成の場合、図1において、N (1s) XPS包絡線 (envelope) を：N-C (アミン)，N-C=O (アミド) を399.4 ~ 400.3 eVに、N (アンモニウム塩) を401.4 ~ 401.7 eVにフィットさせることにより、異なる種類の窒素環境が推定された。図1の4つのプロットは、以下：

- (a) パルスポリアリルアミン (AL<sub>0.3</sub>)、
  - (b) パルスプラズマ重合体-アクリル酸+アリルアミン (AA<sub>0.15</sub>AL<sub>0.15</sub>)、
  - (c) パルスプラズマ重合体-アクリル酸+アリルアミン (AA<sub>0.2</sub>AL<sub>0.1</sub>)、および
  - (d) 連続波プラズマ重合体-アクリル酸+アリルアミン (AA<sub>0.2</sub>AL<sub>0.1</sub>)
- についてのN (1s) XPS解析を用いたアンモニウム塩形成の定量を示す。

#### 【0047】

純粋アリルアミンのパルスプラズマ堆積膜の場合に検出された少量のアンモニウム塩は、処理後の大気中のCO<sub>2</sub>の吸着によるものであり得る。表1からわかるように、AA<sub>0.2</sub>AL<sub>0.1</sub>モノマー混合物のパルスプラズマ重合で、最大量のアンモニウム塩が生成した。連続波プラズマ条件を用いた対応実験では、表1からわかるように、明らかに異なる化学特性を有する膜が作製された。N (1s) XPS包絡線における、より低いXPS結合エネルギー状態へのシフトは、より少量のアンモニウム塩種の形成と一致した。

#### 【0048】

##### 【表1】

モノマー	%C ±3.0	%Si ±0.1	%O ±3.7	%N		
				合計 ±0.6	アミン/アミド ±0.4	アンモニウム塩 ±0.6
アクリル酸(AA)	63.2	0.0	36.8	0.0	0.0	0.0
アリルアミン(AL)	71.4	2.4	6.0	20.1	18.5	1.6
AA <sub>0.15</sub> AL <sub>0.15</sub>	68.1	0.0	16.9	15.0	8.0	7.0
AA <sub>0.2</sub> AL <sub>0.1</sub>	66.9	0.0	23.3	9.8	2.5	7.3
AA <sub>0.2</sub> AL <sub>0.1</sub> (CW)	73.2	0.0	14.8	12.0	8.7	3.3

表1：パルスプラズマ重合体膜（特に記載のない限り）のXPS元素組成

#### 【0049】

##### <赤外分光法>

透過赤外スペクトルを、600 ~ 4000 cm<sup>-1</sup>の波数範囲にわたって4 cm<sup>-1</sup>の分解能でMattson Polaris分光ロメーターを用いて得た。100回スキャンを、バックグラウンド差し引き分を組み合わせ平均した。

#### 【0050】

個々のモノマーのパルスプラズマ重合体膜で得られた赤外スペクトルは、表2および図2に示すように、使用したモノマーについて報告されたものと、高い類似性を示した。図2の赤外スペクトルは以下：

- (a) アクリル酸、
- (b) アリルアミン、
- (c) アクリル酸パルスプラズマ重合体、

- (d) アリルアミンパルスプラズマ重合体、  
 (e) パルスプラズマ重合体－アクリル酸＋アリルアミン ( $AA_{0.2}AL_{0.1}$ )、  
 (f) 連続波プラズマ重合体－アクリル酸＋アリルアミン ( $AA_{0.2}AL_{0.1}$ )、  
 および  
 (g) 純粋アクリル酸＋アリルアミン液状混合物 (1 : 1モル比)  
 を示す。

## 【0051】

例えば、パルスプラズマ重合したアクリル酸の場合、 $1720\text{ cm}^{-1}$ における狭い吸収バンド ( $C=O$ 伸縮)の存在は、高レベルのカルボン酸基の保持を示した。一方、パルスプラズマ堆積アリルアミン膜では、 $1638\text{ cm}^{-1}$ に広いピーク ( $N-H$ 変角)が見られた。 $1636\sim1642\text{ cm}^{-1}$  ( $C=C$ 伸縮)、 $986\sim995\text{ cm}^{-1}$  (トランス  $CH=$ 縦ゆれ) および  $912\text{ cm}^{-1}$  ( $CH_2=$ 縦ゆれ) におけるアルケン吸収バンドの消失は、使用した両モノマーのプラズマ重合中での炭素－炭素二重結合の開裂と関連した。

## 【0052】

$AA_{0.2}AL_{0.1}$  混合物のCW (連続波) プラズマ堆積およびパルスプラズマ堆積では、いくつかの類似した赤外吸収パターンが得られた (図2)。炭素－炭素二重結合は反応し、カルボキシ基に特徴的 (アクリル酸で見られるよう) な  $1705\sim1720\text{ cm}^{-1}$  ( $C=C$ 伸縮) における吸収バンドは存在しなかった。その代わりに、 $1562\sim1576\text{ cm}^{-1}$  (非対称性  $CO_2^-$ ) および  $1391\sim1406\text{ cm}^{-1}$  (対称性  $CO_2^-$ ) に、2つの新たなカルボキシレート基 (塩) ピークが確認された。パルスプラズマ重合体膜では、これらのピークは、 $1454\sim1456\text{ cm}^{-1}$  におけるメチレンバンドに比べ、より強いことがわかった (これにより、XPS解析で見られる所見を確認した)。カルボキシレート塩ピークの赤外スペクトルの帰属は、アクリル酸／アリルアミンの1 : 1液状混合物の特性付けにより確認した。

## 【0053】

## 【表2】

波数 / $\text{cm}^{-1}$	帰属	記号
1705-1720	$C=O$ 伸縮振動	■
1599-1638	$N-H$ 変角振動	
1636-1638	アミドIバンド	
1636-1642	$C=C$ 伸縮振動	●
1638-1674	$C=N$ 伸縮振動	
1562-1576	非対称性 $CO_2^-$ 伸縮振動	◆
1454-1456	$CH_2$ 変角振動	
1435	$C-O-H$ 変角振動	
1391-1406	対称性 $CO_2^-$ 伸縮振動	◆
1244-1300	$C-O$ 伸縮振動	
986-995	トランス $CH=$ 縦ゆれ	●
912	$CH_2=$ 縦ゆれ	
831	$NH_2$ 縦ゆれ	

表2：赤外スペクトルの帰属

## 【0054】

重合体膜の成長速度を、プラズマ反応器の中心に設置された水晶膜厚計 (Kronos, Inc 型番QM-331) を用いて測定した。

## 【0055】

<ガス遮蔽性>

ガス透過性の測定を、質量分析装置を用いて行なった。これは、ドリルで穿孔した2つのステンレス鋼製フランジとバイトンガスケットとの間に、被覆されたポリプロピレン基板の一片を配置することを含んだ。この装置を、ゲートバルブ（ベース圧力  $7 \times 10^{-10}$  ミリバール）によりUHVチャンバと連結し、重合体膜の被覆側を1316ミリバールの酸素（BOC、99.998%）圧に曝露した。UHVイオンゲージ（Vacuum Generators社、VIG24）およびPCコンピュータに連動させた四重極質量分析計（Vacuum Generators社 SX200）を用い、基板全面の永久圧力損失をモニターした。単位圧力あたりの四重極質量分析計の応答は、酸素をリークバルブにより直接チャンバ内に導入し、 $5 \times 10^{-7}$  ミリバールの所定の圧力（イオンゲージ感度係数を考慮）での質量スペクトルを記録することにより独立して計算した。次いで、これを、酸素の平均平衡永久分圧（ $10$  mean equilibrium permeant partial pressure）（MEPPP）を計算するために使用した。最後に、非被覆ポリプロピレン膜で測定されたMEPPP値と比較することにより、各試料の遮蔽性向上係数（BIF）を求めた。

【0056】

酸素ガス透過性測定により、 $AA_{0.2}AL_{0.1}$  前駆物質混合物を用いたパルスプラズマ堆積は、ガス遮蔽性の10倍向上をもたらすことが示された（表3）。一方、連続波条件下で作製した対応する膜では、かかる向上は得られなかった。

【0057】

【表3】

表3：酸素透過性測定

試料	MEPPP ( $10^{-8}$ )	BIF*	厚み /nm	堆積速度 / $1 \times 10^{-8} \text{gs}^{-1}$	全処理時間 (分)
o-PP (対照試料)	$29.1 \pm 1.3$	—	—	—	—
パルス堆積 アリルアミン	$18.6 \pm 5.4$	1.6	$101.9 \pm 2.5$	0.39	133
パルス堆積 アクリル酸	$4.3 \pm 2.7$	6.8	$253.4 \pm 86.8^{\dagger}$	2.53	10
パルス堆積 $AA_{0.2}AL_{0.1}$	$2.9 \pm 1.8$	10.0	$52.1 \pm 1.1$	2.91	10
CW堆積 $AA_{0.2}AL_{0.1}$	$21.4 \pm 3.3$	1.4	$102.6 \pm 4.0$	4.34	5

\*遮蔽性向上係数

$\dagger$ 偏差は実験室雰囲気からの水分吸収によるものであり得る。

【0058】

上記のことから、アクリル酸とアリルアミンとのパルスプラズマ共重合により、カルボン酸アンモニウム塩重合体膜の堆積が誘導されることがわかる。これらの構造が明確に示された層は、ガス透過性に対して高い抵抗性を示す。

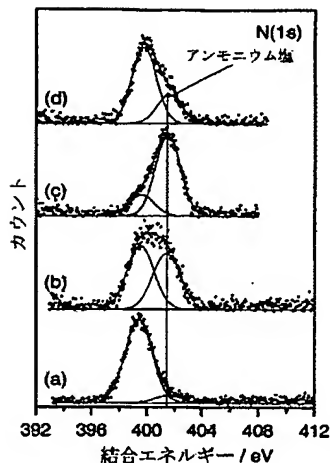
【図面の簡単な説明】

【0059】

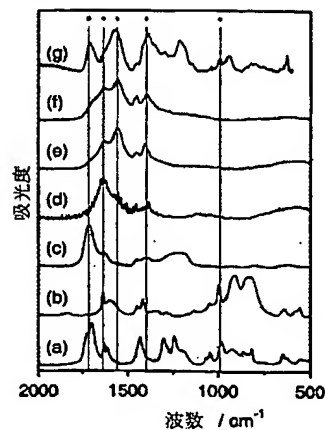
【図1】図1は、N(1s) XPS解析を用いた、アンモニウム塩形成の定量を示す。

【図2】図2は、種々の組成物の連続波プラズマ堆積およびパルスプラズマ堆積の赤外スペクトルを示す。

【図 1】



【図 2】



## 【手続補正書】

【提出日】平成16年12月13日(2004.12.13)

## 【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板表面上に重合体被膜を形成する方法であって、

i. 1つ以上の酸および／または酸無水物基と少なくとも1つの重合性基とを含む少なくとも1種類の重合性有機酸または酸無水物モノマー、および／または1つ以上の塩基性基と少なくとも1つの重合性基とを含む少なくとも1種類の重合性有機塩基性モノマーを軟イオン化プラズマプロセスに供することにより、前記モノマーを活性化する工程、ならびに

ii. 工程(i)で得られる活性化モノマーを基板表面上に堆積させ、それにより、重合体被膜の側鎖における酸性官能性と塩基性官能性との間の相互作用から生じる塩を含む重合体皮膜を形成する工程

を含む前記方法。

【請求項 2】

前記軟イオン化プラズマプロセスが低圧パルスプラズマまたは大気圧グロー放電である請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

前記重合性有機酸性モノマーが重合性カルボン酸、および／または前記重合性有機塩基性モノマーが重合性第一級または第二級アミンである請求項1または2に記載の方法。

## 【請求項 4】

前記重合性カルボン酸が、アクリル酸、アルキルアクリル酸、フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、ケイ皮酸、イタコン酸、ソルビン酸およびメサコン酸の 1 種以上である請求項 3 に記載の方法。

## 【請求項 5】

前記重合性有機塩基モノマーが、2-アミノエチレン、3-アミノプロピレン、4-アミノブチレン、5-アミノペンチレンの 1 種以上から選択される請求項 3 に記載の方法。

## 【請求項 6】

さらに、スペーサー分子を活性化させ、前記基板上に堆積させる請求項 1～5 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 7】

被膜の堆積前に、前記基板表面をプラズマ処理により洗浄および／または活性化する請求項 1～6 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 8】

請求項 1～7 のいずれか一項に記載の方法によって得られる堆積被膜を有する基板。

## 【請求項 9】

親水性、生体適合性、防汚性バリア被膜としての用途、または濾過および分離媒体などの表面 pH 制御用途のための請求項 8 に記載の基板の使用。

## 【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0009】

本発明によると、

i. 1 つ以上の酸および／または酸無水物基と少なくとも 1 つの重合性基とを含む少なくとも 1 種類の重合性有機酸または酸無水物モノマー、および／または 1 つ以上の塩基性基と少なくとも 1 つの重合性基とを含む少なくとも 1 種類の重合性有機塩基性モノマーを軟イオン化プラズマプロセス (soft ionisation plasma process) に供することにより、上記モノマーを活性化する工程、ならびに

ii. 工程 (i) で得られる活性化モノマーを基板表面上に堆積させ、それにより、重合体被膜の側鎖における酸性官能性と塩基性官能性との間の相互作用から生じる塩を含む重合体被膜を形成する工程

を含む、基板表面上に重合体被膜を形成する方法が提供される。

## 【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0011】

好ましくは、重合性基有機酸またはその酸無水物の両方または各々および各重合性有機塩基の重合性基は、互いに反応可能であり、その酸性基および塩基性基が重合体の側鎖としてそのままの状態維持された重合体が形成されるように適合される。重合性有機酸性モノマーは、好ましくは、類似した重合性有機酸性モノマーおよび重合性有機塩基性モノマーとも反応することもでき、同様に、重合性有機塩基性モノマーは、好ましくは、類似した重合性有機塩基性モノマーおよび重合性有機酸性モノマーとも反応することもできる。このことから、好ましくは、重合性有機塩基性モノマーおよび重合性有機酸性モノマーは、酸性基だけを含有重合体および塩基性基だけを含有重合体を生じにくくなるように互いにランダムに重合される。

## 【手続補正 4】



【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0024

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0024】

実際、この平衡は、被覆基板が保たれる pH 環境によって変化することは理解できよう。本発明の最も重要な利点の 1 つは、得られる被膜には所定の酸性および塩基性が与えられ得ており、層内に導入される酸および塩基の割合は、ユーザーの目的用途の要件に基づいて決定できるようになっていることである。このことから、基板は、ユーザーの要求／決定に応じて、単純な計算および／または滴定によって決定され得る必要割合で酸および塩基を適用することにより所定の pH の表面が容易に基板表面に施され得るように、重合性有機塩基性モノマーだけで得られる重合体または重合性有機酸性モノマーだけで得られる重合体間の任意のバリエーションで被覆されてもよい。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 03/04347

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 B05D7/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 B05D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 01 15764 A (CARDIOVASC INC) 8 March 2001 (2001-03-08)  page 3, line 1-27 page 4, line 19 -page 5, line 6: claims ---	1,2,4-7, 9,11,12, 15,16
X	US 5 723 219 A (JOHANSON ROBERT G ET AL) 3 March 1998 (1998-03-03) column 5, line 30-67 ---	1,5-9, 13,15
X	US 6 306 506 B1 (TIMMONS RICHARD B ET AL) 23 October 2001 (2001-10-23) cited in the application column 7, line 13 -column 9, line 5; example 7  --- -/-	1,2,5,6, 15

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*F\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*T\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*I\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*V\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*B\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 September 2003

Date of mailing of the international search report

22/09/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 epo nl  
Fax: (+31-70) 340-3010

Authorized officer

Polesak, H

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/04347

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
A	EP 0 896 035 A (UNIV TEXAS) 10 February 1999 (1999-02-10) cited in the application -----	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP 03/04347

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 0115764	A	08-03-2001	US	6159531 A	12-12-2000
			AU	7091900 A	26-03-2001
			EP	1225946 A1	31-07-2002
			WO	0115764 A1	08-03-2001
US 5723219	A	03-03-1998	CA	2213328 A1	26-06-1997
			EP	0809659 A1	03-12-1997
			JP	2001511192 T	07-08-2001
			WO	9722631 A1	26-06-1997
			US	6277449 B1	21-08-2001
			US	5962138 A	05-10-1999
US 6306506	B1	23-10-2001	US	5876753 A	02-03-1999
			AU	731522 B2	29-03-2001
			AU	2735597 A	07-11-1997
			CA	2253408 A1	23-10-1997
			CN	1391993 A	22-01-2003
			CN	1221359 A , B	30-06-1999
			EP	0904157 A1	31-03-1999
			IL	126813 A	31-10-2001
			US	2003059573 A1	27-03-2003
			WO	9738801 A1	23-10-1997
			US	6482531 B1	19-11-2002
			US	2003113477 A1	19-06-2003
			US	6329024 B1	11-12-2001
			US	2002004104 A1	10-01-2002
EP 0896035	A	10-02-1999	AU	744202 B2	21-02-2002
			AU	7844098 A	18-02-1999
			CN	1213661 A	14-04-1999
			EP	0896035 A2	10-02-1999
			JP	11181330 A	06-07-1999
			US	2003059573 A1	27-03-2003
			US	6482531 B1	19-11-2002
			US	2003113477 A1	19-06-2003
			US	6329024 B1	11-12-2001
			US	2002004104 A1	10-01-2002

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IT,LU,MC,NL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA, GN,CQ,QW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ, EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,M W,MX,MZ,NI,NO,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100110423

弁理士 曾我 道治

(74)代理人 100084010

弁理士 古川 秀利

(74)代理人 100094695

弁理士 鈴木 憲七

(74)代理人 100111648

弁理士 梶並 順

(74)代理人 100122437

弁理士 大宅 一宏

(72)発明者 グッドウィン、アンドルー・ジェームズ

アイルランド国、コーク、ダグラス、マニーグーニー、メルローズ

(72)発明者 バダイアル、ジャス・バル・シン

イギリス国、カウンティ・ダラム・ディエイチ1・3エルイー、ウルシンガム、レッドゲート・ハ  
ウス

(72)発明者 メルラン、バトリック

ベルギー国、7063 ヌヴィレ、リュ・ユベルモン 10

(72)発明者 スパノス、クリストス

イギリス国、ダラム・ディエイチ1・2ティジー、シンクリフ、ムーア・ハウス・コテージ 3

Fターム(参考) 4D075 B813Z B842Z B844Z B845Y B849Y B849Z B865Y B895Z CA13 CA31

CA33 CA34 CA37 CA42 DA06 DB01 DB14 DB20 DB33 DB36

DB37 DB38 DB43 DB46 DB47 DB48 DB50 DB52 DB53 DB54

DB55 EA07 EB12 EB20 EB22 EB24 EB39 EB43

4J011 AC04 DA06 DB22 MA20 QA01 QA02 UA05

4J031 BA09 BA12 BB01 BB03 BC07 BD24